

明細書

R-T-B系希土類永久磁石

5 技術分野

本発明は、R（Rは希土類元素の1種又は2種以上、但し希土類元素はYを含む概念である。）、T（TはFe又はFe及びCoを必須とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）及びB（ホウ素）を主成分とするR-T-B系希土類永久磁石に関する。

10

背景技術

希土類永久磁石の中でもR-T-B系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々、増大している。

15

R-T-B系希土類永久磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われている。例えば、特開平1-219143号公報では、R-T-B系希土類永久磁石に0.02～0.5at%のCuを添加することにより、磁気特性が向上し、熱処理条件も改善されることが報告されている。しかしながら、特開平1-219143号公報に記載の方法は、高性能磁石に要求されるような高磁気特性、具体的には高い保磁力（HcJ）及び残留磁束密度（Br）を得るには不十分であった。

20

ここで、焼結で得られるR-T-B系希土類永久磁石の磁気特性は焼結温度に依存するところがある。その一方、工業的生産規模においては焼結炉内の全域で加熱温度を均一にすることは困難である。したがって、R-T-B系希土類永久磁石において、焼結温度が変動しても所望する磁気特性を得ることが要求される。ここで、所望する磁気特性を得ることのできる温度範囲を焼結温度幅ということにする。

R-T-B系希土類永久磁石をさらに高性能なものにするためには、合金中

の酸素量を低下させることが必要である。しかし、合金中の酸素量を低下させると焼結工程において異常粒成長が起こりやすく、角形比が低下する。合金中の酸素が形成している酸化物が結晶粒の成長を抑制しているためである。

そこで磁気特性を向上する手段として、Cuを含有するR-T-B系希土類永久磁石に新たな元素を添加する方法が検討されている。特開2000-234151号公報では、高い保磁力及び残留磁束密度を得るために、Zr及び/又はCrを添加する報告がなされている。

同様に特開2002-75717号公報では、Co、Al、Cu、さらにZr、Nb又はHfを含有するR-T-B系希土類永久磁石中に微細なZrB化合物、NbB化合物又はHfB化合物（以下、M-B化合物）を均一に分散して析出させることにより、焼結過程における粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅を改善する報告がなされている。

特開2002-75717号公報によればM-B化合物を分散・析出することによって焼結温度幅が拡大されている。しかしながら、特開2002-75717号公報に開示される実施例3-1では焼結温度幅が20°C程度と、狭い。よって、量産炉などで高い磁気特性を得るには、さらに焼結温度幅を広げることが望ましい。また十分広い焼結温度幅を得るためにには、Zr添加量を増やすことが有效である。ところが、Zr添加量の増大にともなって残留磁束密度は低下し、本来目的とする高特性は得られない。

そこで本発明は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できるR-T-B系希土類永久磁石を提供することを目的とする。

発明の開示

近年、高性能なR-T-B系希土類永久磁石を製造する場合、各種金属粉体や組成の異なる合金粉末を混合、焼結する混合法が主流となっている。この混合法は、典型的には、 $R_{2}T_{14}B$ 系金属間化合物（Rは希土類元素の1種又は2種以上（但し希土類元素はYを含む概念である。）、TはFe又はFe及びCoを主体

とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素) を主体とする主相形成用の合金と、主相間に存在する粒界相を形成するための合金 (以下、「粒界相形成用の合金」という) とを混合する。ここで、主相形成用の合金は R の含有量が相対的に少ないために低 R 合金と呼ばれることがある。一方、粒界相形成用の合金は R の含有量が相対的に多いために高 R 合金と呼ばれることがある。

本発明者等は、混合法を用いて R-T-B 系希土類永久磁石を得る際に、Zr を低 R 合金に含有させると、得られた R-T-B 系希土類永久磁石において Zr の分散性が高いことを確認した。Zr の分散性が高いことにより、より少ない Zr の含有量で異常粒成長を防止することが可能とする。

10 本発明者等はまた、特定組成の R-T-B 系希土類永久磁石において、Zr が特定の元素、具体的には Cu、Co、Nd とともに濃度の高い領域を形成していることを確認した。

本発明は以上の知見に基づくものであり、R₂T₁₄B₁ 相 (R は希土類元素の 1 種又は 2 種以上 (但し、希土類元素は Y を含む概念である) 、T は Fe 又は 15 Fe 及び Co を主体とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素) からなる主相と、主相より R を多く含む粒界相とを備え、Cu、Co 及び R からなるグループの少なくとも一つの元素と Zr とがともにリッチな領域を含む焼結体からなることを特徴とする R-T-B 系希土類永久磁石を提供する。

この R-T-B 系希土類永久磁石において、Cu、Co 及び R からなるグループの少なくとも一つの元素と Zr とがともにリッチな領域は粒界相中に存在することができる。

また、Cu、Co 及び R からなるグループの少なくとも一つの元素と Zr とがともにリッチな領域において、EPMA によるライン分析のプロファイルが、Cu、Co 及び R からなるグループの少なくとも一つの元素のピークと Zr の 25 ピークとが一致することがある。

Zr を低 R 合金に含有させることによる Zr の分散性向上及び焼結温度幅の拡大という効果は、焼結体中に含まれる酸素量が 2000 ppm 以下と低酸素量の場合に顕著となる。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、R : 28~33wt%、B : 0.5~1.5wt%、Al : 0.03~0.3wt%、Cu : 0.3wt%以下(0を含まず)、Zr : 0.05~0.2wt%、Co : 4wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成とすることが望ましい。

5 前述したように本発明は、焼結体中におけるZrの分散性を向上した点に特徴を有している。より具体的には、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、R : 25~35wt% (Rは希土類元素の1種又は2種以上、但し希土類元素はYを含む概念である)、B : 0.5~4.5wt%、Al及びCuの1種又は2種 : 0.02~0.6wt%、Zr : 0.03~0.25wt%、Co : 4wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなり、焼結体中におけるZrの分散度合いを示す変動係数 (CV値 : Coefficient of Variation) が130以下である。

10 本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、残留磁束密度 (Br) と保磁力 (HcJ) が、 $Br + 0.1 \times HcJ$ (無次元、以下同じ) が15.2以上という高特性を得ることができる。但し、ここでBrの値はCGS系におけるkG表示の値であり、またHcJの値はCGS系におけるkOe表示の値である。

15 先に説明したように、本発明のR-T-B系希土類永久磁石によれば、焼結温度幅が改善される。焼結温度幅の改善効果は、焼結前の粉末(又はその成形体)の状態である磁石組成物が備えている。この磁石組成物は、焼結によって得られるR-T-B系希土類永久磁石の角形比 (Hk / HcJ) が90%以上となる焼結温度幅を、40°C以上とすることができます。この磁石組成物は、主相形成用の合金と粒界相形成用の合金との混合物からなる場合に、Zrを主相形成用の合金に含有させることが望ましい。Zrの分散性を向上させるために有効だからである。

20 25 ここで、R : 25~35wt%、B : 0.5~4.5wt%、Al及びCuの1種又は2種 : 0.02~0.6wt%、Zr : 0.03~0.25wt%、Co : 4wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなる本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、以下の工程を経ることで得

ことができる。まず、粉碎工程において $R_2T_{14}B$ 化合物を主体とし Zr を含む低 R 合金、R 及び T を主体とする高 R 合金を用意し、低 R 合金及び高 R 合金を粉碎して粉碎粉末を得る。そして、粉碎工程で得られる粉末を成形し成形体を得る。続く焼結工程において成形体を焼結することで、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石を得ることができる。

この製造方法において、低 R 合金には、Zr に加えて、さらに Cu 及び Al の 1 種又は 2 種を含有させることが望ましい。

図面の簡単な説明

10 第 1 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 3 重点粒界相内に存在する生成物の EDS（エネルギー分散型 X 線分析装置）プロファイルを示す図表、第 2 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 2 粒子粒界相内に存在する生成物の EDS プロファイルを示す図表、第 3 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 3 重点粒界相近傍の TEM（透過型電子顕微鏡）写真、第 4 図は第 15 第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 3 重点粒界相近傍の TEM 写真、第 5 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 2 粒子界面近傍の TEM 写真、第 6 図は生成物の長径、短径の計測法を示す図表、第 7 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 3 重点粒界相近傍の TEM 高分解能写真、第 8 図は第 4 実施例（種別 A）による永久磁石の 3 重点粒界相近傍の STEM（Scanning 20 Transmission Electron Microscope；走査型透過電子顕微鏡）写真、第 9 図は第 8 図に示した生成物の STEM-EDS によるライン分析結果を示す図表、第 10 図は永久磁石中の、3 重点粒界相内に存在する希土類酸化物を示す TEM 写真、第 11 図は第 1 実施例において用いた低 R 合金及び高 R 合金の化学組成を示す図表、第 12 図は第 1 実施例で得られた永久磁石（No. 1 ~ 20）の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第 13 図は第 1 実施例で得られた永久磁石（No. 21 ~ 35）の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第 14 図は第 1 実施例で得られた永久磁石（焼結温度 1070°C）における残留磁束密度（Br）、保磁力（HcJ）及び角形比（Hk/HcJ）と Zr 添加

量との関係を示すグラフ、第15図は第1実施例で得られた永久磁石（焼結温度1050°C）における残留磁束密度（B_r）、保磁力（H_cJ）及び角形比（H_k/H_cJ）とZ_r添加量との関係を示すグラフ、第16図は第1実施例で得られた永久磁石（高R合金添加による永久磁石）のEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）元素マッピング結果を示す写真、第17図は第1実施例で得られた永久磁石（低R合金添加による永久磁石）のEPMA元素マッピング結果を示す写真、第18図は第1実施例で得られた永久磁石におけるZ_rの添加方法、Z_rの添加量及びZ_rのCV値（変動係数）との関係を示すグラフ、第19図は第2実施例で得られた永久磁石（No. 36～75）の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第20図は第2実施例における残留磁束密度（B_r）、保磁力（H_cJ）及び角形比（H_k/H_cJ）とZ_r添加量との関係を示すグラフ、第21図（a）～（d）は第2実施例で得られたNo. 37、No. 39、No. 43及びNo. 48の各永久磁石の破断面をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察した組織写真、第22図は第2実施例で得られたNo. 37、No. 39、No. 43及びNo. 48の各永久磁石の4πI-H曲線を示すグラフ、第23図は第2実施例で得られたNo. 70による永久磁石のB、A1、C_u、Z_r、C_o、N_d、F_e及びP_rの各元素のマッピング像（30 μm × 30 μm）を示す写真、第24図は第2実施例で得られたNo. 70による永久磁石のEPMAライン分析のプロファイルの一例を示す図表、第25図は実施例2で得られたNo. 70による永久磁石のEPMAライン分析のプロファイルの他の例を示す図表、第26図は第2実施例におけるZ_r添加量、焼結温度及び角形比（H_k/H_cJ）との関係を示すグラフ、第27図は第3実施例で得られた希土類永久磁石（No. 76～79）の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第28図は第4実施例で用いた低R合金及び高R合金の化学組成、及び第4実施例で得られた永久磁石の焼結体組成を示す図表、第29図は第4実施例で得られた種別A、Bによる永久磁石の酸素量、窒素量、及び永久磁石において観察された生成物のサイズを示す図表、第30図は第4実施例（種別B）による希土類永久磁石のTEM写真、第31図は第4実施例（種別A）に

用いたZr添加低R合金のEPMAマッピング（面分析）結果を示す写真、第32図は第4実施例（種別B）で用いたZr添加高R合金のEPMAマッピング（面分析）結果を示す写真、第33図は第5実施例で得られた希土類永久磁石（No. 80～81）の最終組成、酸素量及び磁気特性等を示す図表である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

＜組織＞

はじめに本発明の特徴であるR-T-B系希土類永久磁石の組織について説明する。

10

本発明において、焼結体組織中にZrが均一に分散していることが第1の特徴である。また本発明において、他の領域よりZr濃度の高い領域（以下、「Zrリッチ領域」という）は、特定の元素（具体的にはCuo、Co、Nd）が他の領域よりも濃度の高い領域と重複する点が第2の特徴である。さらに本発明において、焼結体の粒界相である3重点粒界相及び2粒子粒界相に板状又は針状の形態を有する生成物が存在する点が第3の特徴である。以下、第1～第3の特徴について詳述する。

15

（第1の特徴）

第1の特徴は、より具体的には変動係数（本願明細書中でCV値（Coefficient of Variation）と記す）で特定される。本発明では、ZrのCV値が130以下、望ましくは100以下、さらに望ましくは90以下となる。このCV値が小さいほど、Zrの分散度合いが高いことを示している。なお、よく知られているようにCV値は標準偏差を算術平均値で割った値（百分率）である。また、本発明におけるCV値は後述する実施例の測定条件により求められる値とする。

20

このようにZrの高い分散性はZrの添加方法に起因している。後述するように、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は混合法で作製することができる。混合法は主相形成用の低R合金と粒界相形成用の高R合金とを混合するものであるが、Zrを低R合金に含有させると、高R合金に含有させた場合に比べて、そ

の分散性が著しく向上するのである。

本発明によるR-T-B系希土類永久磁石は、Z_rの分散の度合いが高いために、より少ない量のZ_rの添加によっても結晶粒の成長を抑制する効果を発揮することができる。

5 (第2の特徴)

次に、第2の特徴について説明する。本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、①Z_rリッチ領域ではCuがともにリッチである、②Z_rリッチ領域ではCu及びCoがともにリッチである、③Z_rリッチ領域ではCu、Co及びNdがともにリッチである、ことが確認された。特にZ_rとCuとがともにリッチである割合が高く、Z_rがCuと共に存在してその効果を発揮している。またNd、Co及びCuは、ともに粒界相を形成する元素である。したがって、その領域のZ_rがリッチであることから、Z_rは粒界相に存在すると判断される。

Z_rがCu、Co及びNdと上記のような存在形態を示す理由については、定かではないが、以下のように考えている。

15 本発明によれば、焼結過程においてCu、Nd及びCoの1種又は2種以上とZ_rとがともにリッチな液相（以下、「Z_rリッチ液相」という）が生成される。このZ_rリッチ液相は、通常のZ_rを含まない系における液相とはR₂T₁₄B₁結晶粒（化合物）に対する濡れ性が相違する。それが、焼結過程における粒成長の速度を鈍化させる要因となる。そのために粒成長の抑制及び巨大異常粒成長の20発生を防止できる。同時に、Z_rリッチ液相に起因して焼結温度幅を改善することが可能ために、高い磁気特性のR-T-B系希土類永久磁石を容易に製造することができるようになった。

25 Cu、Nd及びCoの1種又は2種以上とZ_rとが共にリッチな粒界相を形成させることで、以上のような効果が得られる。このため焼結過程において固体状態で存在する場合（酸化物、ホウ化物等）よりも均一かつ微細に分散させることが可能となる。これにより、必要なZ_rの添加量を少なくでき、かつ主相比率を下げるような異相の多量発生が起こらないので、残留磁束密度（B_r）等の磁気特性の減少が起こらない、と推察される。

(第3の特徴)

続いて、第3の特徴について説明する。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、よく知られているように、 R_2T_1
₄B相（Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須
5 とする遷移金属元素の1種又は2種以上）からなる主相と、この主相よりRを
多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。なお、本発明において希土類元素はYを含む概念である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、焼結体の粒界相である3重点粒界相及び2粒子粒界相を含んでいる。この3重点粒界相及び2粒子粒界相に以下の特徴を有する生成物が存在する。この生成物の存在が、本発明のR-T-B
10 系希土類永久磁石が備える第3の特徴である。

ここで、後述する第4実施例の種別AによるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相に存在する生成物及び2粒子粒界相に存在する生成物のEDS
15 (エネルギー分散型X線分析装置)によるプロファイルを第1図及び第2図に示す。なお、種別Aは、混合法を用い、かつ低R合金にZrを添加して作製されたものである。また、以下の第3図～第9図も、後述する第4実施例の種別AによるR-T-B系希土類永久磁石を観察したものである。

第1図及び第2図に示すように、この生成物は、Zrに富みかつRとしてのNd、TとしてのFeを含む。さらに、R-T-B系希土類永久磁石がCo、Cuを含む場合には、生成物中にCo、Cuを含む場合もある。

第3図及び第4図は種別AによるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相近傍のTEM(透過型電子顕微鏡)写真である。また、第5図は種別AによるR-T-B系希土類永久磁石の2粒子界面近傍のTEM写真である。第3図～第5図のTEM写真に示すように、この生成物は、板状又は針状の形態を有している。この形態の判断は、焼結体の断面観察に基づいている。したがって、この観察からは当該生成物が板状であるか針状であるかの区別をすることは困難であり、そのために板状又は針状と称している。この板状又は針状の生成物は、長径が30～600nm、短径が3～50nm、軸比(長径/短径)が5～70であ

る。なお、生成物の長径及び短径の計測手法を第6図に示しておく。

第7図は種別AによるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相近傍のTEM高分解能写真である。この生成物は以下説明するように、短径方向（第7図の矢印方向）に組成の周期的な揺らぎを有する。

5 第8図に生成物のSTEM(Scanning Transmission Electron Microscope; 走査型透過電子顕微鏡)写真を示す。また、第9図には、第8図に示した生成物をまたぐ図上A-B間をEDSにてライン分析を行ったときのNd-La線とZr-La線のスペクトルの強度変化により表されるNd及びZrの濃度分布を示す。第9図に示すように、この生成物は、Zrが高濃度の領域ではNd(R)を示す。第9図に示すように、この生成物は、Zrが高濃度の領域ではNd(R)の濃度が低い。逆に、Zrが低濃度の領域はNd(R)の濃度が高くなる様に、ZrとNd(R)が関係した周期的な組成揺らぎを示すことがわかる。

10 本生成物が存在することによって、残留磁束密度の低下を抑制しつつ、焼結温度幅を広くすることができる。

15 本生成物が焼結温度幅を広くできる原因については現段階において明らかでないが、以下のように考察している。

酸素量が3000 ppm以上のR-T-B系希土類永久磁石では希土類酸化物相の存在により粒成長が抑制される。この希土類酸化物相の形態は、第10図に示すように、球形に近い。Zrを添加することなく酸素量を低減した場合、酸素量が1500～2000 ppm程度では、高い磁気特性は得られる。但し、この場合には、その焼結温度範囲は極めて狭い。更に酸素量を1500 ppm以下に低減した場合、焼結時の粒成長は著しく、高い磁気特性を得ることが困難となる。焼結温度を下げ、長時間の焼結を行なうことで高い磁気特性を得ることは可能だが、工業的には実用的でない。

20 これに対し、Zr添加系での挙動を考える。通常のR-T-B系希土類永久磁石にZrを添加しても、粒成長を抑制する様な効果は見られず、添加量の増加に伴い残留磁束密度が低下する。しかし、Zrを添加したR-T-B系希土類永久磁石において酸素量を低減した場合、高い磁気特性が広い焼結温度範囲で得られるようになり、酸素量よりも微量のZrの添加によって十分その粒成長を抑制す

る効果を發揮する。

これらのことから、Zrの添加効果は酸素量が減少し、形成される希土類酸化物相の量が著しく少なくなった場合に現れると言える。つまり、希土類酸化物相が担っていた役割をZrが生成物を形成することで代替していると考えられる。

5 また、後述する第4実施例で示すように、本生成物は異方的な形態を有し、最も長い直径(長径)と、それに直交する線分で切られる直径(短径)の比、いわゆる軸比(=長径／短径)は極めて大きく、希土類酸化物の様に等方的な形態(例えば球形、この場合、軸比はほぼ1となる)とは大きく異なる形態を有する。このため、本生成物はR₂T₁₄B相に接触する確率が高くなると共に、生成物の表面積が、球形の希土類酸化物に比べ大きい。よって、本生成物が粒成長に必要な粒界移動をより抑制するため、少量のZr添加により焼結温度範囲が広がると考えられる。

以上説明したように、Zrを含むR-T-B系希土類永久磁石中の3重点粒界相内或いは2粒子粒界相内に、Zrに富む軸比の大きな生成物を存在させることで、焼結過程における $R_2T_{14}B$ 相の成長が抑制され、焼結温度幅が改善される。したがって、本発明の第3の特徴によると、大型の磁石の熱処理や、大型熱処理炉などでのR-T-B系希土類永久磁石の安定した製造を容易にすることができる。

また生成物の軸比を大きくすることで、少量のZr添加によっても十分な効果を発揮するため、残留磁束密度の低下を起こすことなく高い磁気特性のR-T-B系希土類永久磁石を製造することができる。この効果は、合金中及び製造工程中の酸素濃度を低減した場合に十分に発揮される。

以上、本発明のR-T-B系希土類永久磁石の第1～第3の特徴について詳述した。焼結過程において生成されるCu、Nd及びCoの1種又は2種以上とZrとがともにリッチな液相、つまりZrリッチ液相そのものが均一に分散しやすいために、本発明のR-T-B系希土類永久磁石によれば、より少ないZrの含有量で異常粒成長を防止することができる。そして、このZrリッチ液相は、通常のZrを含まない系における液相とは $R_2T_{14}B_1$ 結晶粒(化合物)

に対する濡れ性が相違しており、このことが焼結過程における粒成長の速度を鈍化させる要因となる。

また、種別AにおけるZrは原料合金中でかなり均一に分布し、焼結過程で粒界相（液相）中に濃縮し、液相から核生成がはじまって結晶成長に至る。このように核生成から結晶成長するために容易結晶成長方向に伸長するような生成物となる。そして、この生成物は粒界相に存在し、非常に大きな軸比を持つ。

すなわち、本発明のR-T-B系希土類永久磁石では、Zrを含む液相そのものが均一に分散しやすく、かつその液相から軸比の大きい生成物が形成される。この生成物の存在により、焼結過程における粒成長をより効果的に抑制することができるとともに、巨大異常粒成長の発生を防止できる。そして焼結過程における $R_2T_{14}B$ 相の成長が抑制されることで、焼結温度幅が改善される。

<化学組成>

次に、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は焼結後における化学組成をいう。本発明によるR-T-B系希土類永久磁石は、後述するように混合法により製造することができるが、混合法に用いる低R合金及び高R合金の各々については、製造方法についての説明中で触れることにする。

本発明の希土類永久磁石は、Rを25~35wt%含有する。

ここで、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu及びYからなるグループから選択される1種又は2種以上である。Rの量が25wt%未満であると、希土類永久磁石の主相となる $R_2T_{14}B_1$ 相の生成が十分ではない。このため、軟磁性を持つ α -Feなどが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、Rの量が35wt%を超えると主相である $R_2T_{14}B_1$ 相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。またRの量が35wt%を超えるとRが酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効なR-リッチ相が減少し、保磁力の低下を招く。したがって、Rの量は25~35wt%とする。望ましいRの量は28~33wt%、

さらに望ましいRの量は29~32wt%である。

Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。またDyの含有は異方性磁界を増加させるため、保磁力を向上させる上で有効である。よって、RとしてNd及びDyを選択し、Nd及びDyの合計を25~33wt%とすることが望ましい。そして、この範囲において、Dyの量は0.1~8wt%が望ましい。Dyは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy量を0.1~3.5wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDy量を3.5~8wt%とすることが望ましい。

10 とが望ましい。

また、本発明の希土類永久磁石は、ホウ素(B)を0.5~4.5wt%含有する。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。但し、Bが4.5wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を4.5wt%とする。望ましいBの量は0.5~1.5wt%、さらに望ましいBの量は0.8~1.2wt%である。

15 本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Al及びCuの1種又は2種を0.02~0.6wt%の範囲で含有することができる。この範囲でAl及びCuの1種又は2種を含有させることにより、得られる永久磁石の高保磁力化、高耐食性化、温度特性の改善が可能となる。Alを添加する場合において、望ましいAlの量は0.03~0.3wt%、さらに望ましいAlの量は0.05~0.25wt%である。また、Cuを添加する場合において、Cuの量は0.3wt%以下(0を含まず)、望ましくは0.15wt%以下(0を含まず)、さらに望ましいCuの量は0.03~0.08wt%である。

20 本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Zrを0.03~0.25wt%含有する。R-T-B系希土類永久磁石の磁気特性向上を図るために酸素含有量を低減する際に、Zrは焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。Zrの望ましい量は0.05~0.2wt%、さら

に望ましい量は 0.1 ~ 0.15 wt % である。

本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、その酸素量を 2000 ppm 以下とする。酸素量が多いと非磁性成分である酸化物相が増大して、磁気特性を低下させる。そこで本発明では、焼結体中に含まれる酸素量を、 2000 ppm 以下、望ましくは 1500 ppm 以下、さらに望ましくは 1000 ppm 以下とする。但し、単純に酸素量を低下させたのでは、粒成長抑制効果を有していないとする。そこで、本発明では、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮する Zr を、 R-T-B 系希土類永久磁石中に所定量含有させる。

本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、 Co を 4 wt % 以下 (O を含まず)、望ましくは 0.1 ~ 2.0 wt %、さらに望ましくは 0.3 ~ 1.0 wt % 含有する。Co は Fe と同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性向上に効果がある。

< 製造方法 >

次に、本発明による R-T-B 系希土類永久磁石の好適な製造方法について説明する。

本実施の形態では、 $R_2T_{14}B$ を主体とする合金 (低 R 合金) と、低 R 合金より R を多く含む合金 (高 R 合金) とを用いて本発明に係る希土類永久磁石を製造する方法について示す。

はじめに、原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくは Ar 雰囲気中でストリップキャスティングすることにより、低 R 合金及び高 R 合金を得る。原料金属としては、希土類金属あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用することができる。得られた原料合金は、凝固偏析がある場合は必要に応じて溶体化処理を行なう。その条件は真空又は Ar 雰囲気下、700 ~ 1500 °C の領域で 1 時間以上保持すれば良い。

本発明で特徴的な事項は、 Zr を低 R 合金から添加するという点である。これは、<組織>の欄で説明したように、低 R 合金から Zr を添加することにより、焼結体中における Zr の分散性を向上することができるからである。また、

低R合金からZrを添加することにより、粒成長抑制効果の高い、軸比が大きな生成物を生成させることができる。

低R合金には、R、T及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができ。このとき低R合金は、R-Cu-Al-Zr-T (Fe)-B系の合金を構成する。また、高R合金には、R、T (Fe) 及びBの他に、Cu、Co及びAlを含有させることができる。このとき高R合金は、R-Cu-Co-Al-T (Fe-Co)-B系の合金を構成する。

低R合金及び高R合金が作製された後、これらの各母合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、各母合金を、それぞれ粒径数百 μ m程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉碎性を向上させるために、水素を吸蔵させた後、粗粉碎を行なうことが効果的である。また、水素吸蔵を行った後に、水素を放出させ、更に粗粉碎を行なうこともできる。

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎は、主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μ m程度の粗粉碎粉末が、平均粒径3～5 μ mになるまで粉碎される。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（例えば窒素ガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

微粉碎工程において低R合金及び高R合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低R合金粉末及び高R合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低R合金粉末及び高R合金粉末の混合比率は、重量比で80:20～97:3程度とすればよい。同様に、低R合金及び高R合金を一緒に粉碎する場合の混合比率も重量比で80:20～97:3程度とすればよい。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の添加剤を0.01～0.3wt%程度添加することにより、成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

次いで、低R合金粉末及び高R合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱か

れた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中の金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、12.0～17.0 kOe の磁場中で、0.7～1.5 t/cm² 前後の圧力で行なえばよい。

5 磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、1000～1100°C で 1～5 時間程度焼結すればよい。

10 焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。時効処理は、保磁力を制御する上で重要である。時効処理を 2 段に分けて行なう場合には、800°C 近傍、600°C 近傍での所定時間の保持が有効である。800°C 近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600°C 近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を 1 段で行なう場合には、600°C 近傍の時効処理を施すとよい。

15 以上の組成及び製造方法による本発明の希土類永久磁石は、残留磁束密度 (Br) と保磁力 (HcJ) が、Br + 0.1 × HcJ が 15.2 以上、さらには 15.4 以上という高い特性を得ることができる。

(実施例)

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下では第 1 実施例～第 5 実施例に分けて本発明による R-T-B 系希土類永久磁石を説明するが、用意した原料合金、各製造工程は共通するところがあるため、はじめにこの点について説明しておく。

1) 原料合金

ストリップキャスティング法により、第 11 図に示す 13 種類の合金を作製した。

2) 水素粉碎工程

室温にて水素を吸収させた後、Ar 雰囲気中で 600°C × 1 時間の脱水素を行なう、水素粉碎処理を行なった。

25 高磁気特性を得るために、本実験では焼結体酸素量を 2000 ppm 以下に

抑えるために、水素処理（粉碎処理後の回収）から焼結（焼結炉に投入する）までの各工程の雰囲気を、100 ppm未満の酸素濃度に抑えてある。以後、無酸素プロセスと称す。

3) 粉碎工程

5 通常、粗粉碎と微粉碎による2段粉碎を行なっているが、粗粉碎工程を無酸素プロセスで行なうことができなかつたため、本実施例では粗粉碎工程を省いている。

10 微粉碎を行なう前に添加剤を混合する。添加剤の種類は特に限定されるものではなく、粉碎性の向上並びに成形時の配向性の向上に寄与するものを適宜選択すればよいが、本実施例ではステアリン酸亜鉛を0.05～0.1%混合した。添加剤の混合は、例えばナウターミキサー等により5～30分間ほど行なう程度でよい。

15 その後、ジェットミルを用いて合金粉末が平均粒径3～6 μm程度になるまで微粉碎を行なった。本実験では、平均粒径が4 μmと5 μmの2種類の粉碎粉を作製した。

当然ながら、添加剤の混合工程と微粉碎工程は、ともに無酸素プロセスで行なっている。

4) 配合工程

20 実験を効率よく行なうために、数種類の微粉碎粉を調合し、所望の組成（特にZr量）となるように混合する場合がある。この場合の混合も、例えばナウターミキサー等により5～30分間ほど行なう程度でよい。

25 無酸素プロセスで行なうことが望ましいが、焼結体酸素量を微増させる場合、本工程にて、成形用微粉末の酸素量を調整する。例えば、組成や平均粒径が同一の微粉末を用意し、100 ppm以上の含酸素雰囲気に数分から数時間放置することで、数千 ppmの微粉末が得られる。これら2種類の微粉末を無酸素プロセス中で混合することで、酸素量の調整を行なっている。第1実施例は、上記方法にて各永久磁石を作製した。

5) 成形工程

得られた微粉末を磁場中にて成形する。具体的には、微粉末を電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、12.0～17.0 kOe の磁場中で、0.7～1.5 t/cm² 前後の圧力で行なえばよい。本実験では 15 kOe の磁場中で 1.2 t/cm² の圧力で成形を行い、成形体を得た。本工程も無酸素プロセスにて行なった。

6) 焼結、時効工程

この成形体を真空中において 1010～1150°C で 4 時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に 800°C × 1 時間と 550°C × 2.5 時間（ともに Ar 霧囲気中）の 2 段時効処理を施した。

(第 1 実施例)

第 11 図に示す合金を用いて第 12 図及び第 13 図に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉碎処理後、ジェットミルにて平均粒径 5.0 μm に微粉碎した。なお、用いた原料合金の種類も第 12 図及び第 13 図に記載してある。その後磁場中成形した後に、1050°C と 1070°C で焼結し、得られた焼結体に 2 段時効処理を施した。

得られた R-T-B 系希土類永久磁石について、残留磁束密度 (Br)、保磁力 (HcJ) 及び角形比 (Hk/HcJ) を B-H トレーサにより測定した。なお、Hk は磁気ヒステリシスループの第 2 象限において、磁束密度が残留磁束密度の 90% になるときの外部磁界強度である。その結果を第 12 図及び第 13 図に併記した。また、第 14 図には焼結温度が 1070°C のときの Zr 添加量と磁気特性の関係を示すグラフを、第 15 図には焼結温度が 1050°C のときの Zr 添加量と磁気特性の関係を示すグラフを示している。なお、焼結体中の酸素量を測定した結果を第 12 図及び第 13 図に併記した。第 12 図において、No. 1～14 は酸素量が 1000～1500 ppm の範囲にある。また第 12 図において、No. 15～20 は 1500～2000 ppm の範囲にある。また、第 13 図においては、No. 21～35 の全てがその酸素量が 1000～1500 ppm の範囲にある。

第12図において、No. 1はZrを含まない材料である。また、No. 2～9は低R合金からZrを添加した材料、No. 10～14は高R合金からZrを添加した材料である。第14図のグラフにおいて、低R合金からZrを添加した材料には低R合金添加と、また高R合金からZrを添加した材料には高R合金添加と表示している。なお、第14図は第12図中の1000～1500 ppmと酸素量が低い材料について示したものである。

第12図及び第14図より、1070℃の焼結では、Zrを添加しないNo. 1による永久磁石は保磁力 (HcJ) 及び角形比 (Hk/HcJ) がともに低いレベルにある。この材料の組織を観察したところ、異常粒成長による粗大化した結晶粒子が確認された。

高R合金添加による永久磁石は、95%以上の角形比 (Hk/HcJ) を得るために0.1%のZrを添加する必要がある。これ未満のZr添加量による永久磁石は、異常粒成長が確認された。また、例えば第16図に示すように、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング観察により、同一箇所においてBとZrとが観察されたことから、ZrB化合物が形成されているものと推測される。Zrの添加量を0.2%まで増やしていくと、第12図及び第14図に示すように残留磁束密度 (Br) の低下が無視できなくなる。

以上に対して、低R合金添加による永久磁石は、0.03%のZrの添加で95%以上の角形比 (Hk/HcJ) を得ることができる。そして、組織観察によると、異常粒成長は確認されなかった。また、0.03%以上のZrの添加によっても、残留磁束密度 (Br) 及び保磁力 (HcJ) の低下が認められない。よって、低R合金添加による永久磁石によれば、より高温域での焼結、粉碎粒径の微細化、低酸素雰囲気等の条件下の製造によっても高特性を得ることが可能となる。但し、低R合金添加による永久磁石であっても、Zr添加量を0.30wt%まで増加させると、Zr無添加永久磁石よりも残留磁束密度 (Br) が低くなる。したがって、低R合金の場合であっても、Zrは0.25wt%以下の添加量とすることが望ましい。高R合金添加による永久磁石と同様にEPMAによる元素マッピング観察において、低R合金添加の永久磁石は、例えば

第17図に示すように、BとZ_rとを同一箇所において観察することができなかつた。

酸素量と磁気特性との関係について着目すると、第12図及び第13図より、酸素量を2000 ppm以下にすることで高い磁気特性が得られることが分かる。そして、第12図のNo. 6～8とNo. 16～18との比較、No. 11～12とNo. 19～20との比較により、酸素量を1500 ppm以下にした場合には、保磁力 (H_cJ) が増加して好ましいことが分かる。

次に、第13図及び第15図より、Z_rを添加しないNo. 21は焼結温度が1050°Cの場合であっても角形比 (H_k/H_cJ) が86%と低い。この永久磁石も、その組織中に異常粒成長が確認された。

高R合金添加による永久磁石 (No. 28～30) は、Z_rの添加により角形比 (H_k/H_cJ) は向上するが、Z_r添加量を増やすと残留磁束密度 (B_r) の低下が大きくなる。

これに対して、低R合金添加による永久磁石 (No. 22～27) は、角形比 (H_k/H_cJ) の向上がなされる一方で、残留磁束密度 (B_r) の低下はほとんどない。

第13図中のNo. 31～35は、A1量を変動させている。これら永久磁石の磁気特性から、A1量を増加させることにより保磁力 (H_cJ) が向上することがわかる。

第12図及び第13図には、B_r + 0.1 × H_cJの値を記載している。低R合金からZ_rを添加した永久磁石は、B_r + 0.1 × H_cJ値がZ_rの添加量にかかわらず15.2以上を示していることがわかる。

第12図中のNo. 5、6、7、10、11及び12の永久磁石について、EPMAによる元素マッピングの結果から、解析画面におけるZ_rの分散性をCV値 (変動係数) にて評価した。なお、CV値は、全分析点の標準偏差を全分析点の平均値で割った値 (百分率) であり、この値が小さいほど分散性が優れていることを示す。また、EPMAは日本電子 (株) 製のJCMA 733 (分光結晶にPET (ペンタエリトリートール) を使用) を用い、測定条件を以下の

とおりとした。その結果を第18図に示す。第18図より、低R合金からZrを添加した永久磁石（No. 5、6及び7）は、高R合金からZrを添加した永久磁石（No. 10、11及び12）に比べてZrの分散性が優れることがわかる。ちなみに、各永久磁石のZrのCV値は以下のとおりである。

5 No. 5 = 72、No. 6 = 78、No. 7 = 101

No. 10 = 159、No. 11 = 214、No. 12 = 257

このように、低R合金からZrを添加することによる良好な分散性が、少量のZr添加で結晶粒の異常成長抑制効果を発揮する原因とみられる。

加速電圧: 20 kV

10 照射電流: 1×10^{-7} A

照射時間: 150 msec/点

測定点: X → 200 ポイント (0.15 μ mステップ)

Y → 200 ポイント (0.146 μ mステップ)

範囲: 30.0 μ m × 30.0 μ m

15 倍率: 2000倍

(第2実施例)

第11図の合金a1、合金a2、合金a3及び合金b1を用いて第19図に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉碎処理後、ジェットミルにて平均粒径4.0 μ mに微粉碎した。その後磁場中成形し、1010～1100°Cの各温度で焼結し、得られた焼結体に2段時効処理を施した。

得られたR-T-B系希土類永久磁石について、残留磁束密度(Br)、保磁力(HcJ)及び角形比(Hk/HcJ)をB-Hトレーサにより測定した。また、Br + 0.1 × HcJ値を求めた。その結果を第19図に併記した。また、第20図に焼結温度と各磁気特性の関係を示すグラフを示している。

25 第2実施例では、高磁気特性を得るために、無酸素プロセスにより焼結体の酸素量を600～900 ppmと低減し、かつ粉碎粉末の平均粒径を4.0 μ mと微細なものとした。したがって、焼結過程における異常粒成長が生じやすくなっている。そのため、Zrを添加しない永久磁石（第19図 No. 36～3

9、第20図中で $Z_r - f_{ree}$ と表記) は、1030°Cで焼結した場合以外は磁気特性が極めて低い値となっている。もっとも、1030°Cにおいても角形比 (H_k/H_{cJ}) が88%と90%に達していない。

5 磁気特性のなかで角形比 (H_k/H_{cJ}) が異常粒成長による低下傾向が最も早く現れる。つまり、角形比 (H_k/H_{cJ}) は異常粒成長の傾向を把握することのできる一指標となる。そこで、90%以上の角形比 (H_k/H_{cJ}) が得られた焼結温度域を、焼結温度幅と定義すると、 Z_r を添加しない永久磁石は焼結温度幅が0である。

10 以上に対して低R合金添加による永久磁石は、相当の焼結温度幅を有している。 Z_r を0.05%添加した永久磁石(第19図 No.40~43)では、1010~1050°Cにおいて90%以上の角形比 (H_k/H_{cJ}) を得ている。つまり、 Z_r を0.05%添加した永久磁石の焼結温度幅は40°Cである。同様に、 Z_r を0.08%添加した永久磁石(第19図 No.44~50)、 Z_r を0.11%添加した永久磁石(第19図 No.51~58)及び Z_r を0.15%添加した永久磁石(第19図 No.59~66)の焼結温度幅は60°C、 Z_r を0.18% (第19図 No.67~75) 添加した永久磁石の焼結温度幅は70°Cである。

20 次に、第19図中のNo.37 (1030°C焼結、 Z_r 無添加)、No.39 (1060°C焼結、 Z_r 無添加)、No.43 (1060°C焼結、 Z_r 0.05%添加) 及びNo.48 (1060°C焼結、 Z_r 0.08%添加) の各永久磁石の破断面をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察した組織写真を第21図(a)~(d)に示す。また、第2実施例で得られた各永久磁石の $4\pi I - H$ 曲線を第22図に示している。

25 No.37のように Z_r を添加しないと異常粒成長しやすく、第21図(a)に示すように若干粗大化した粒子が観察される。No.39のように焼結温度が1060°Cと高くなると、異常粒成長が顕著となる。第21図(b)に示すように100 μm 以上に粗大化した結晶粒子の析出が目立つ。 Z_r を0.05%添加したNo.43は、第21図(c)に示すように粗大化した結晶粒子の発生数

を抑えることができる。Z_rを0.08%添加したNo.48は、第21図(d)に示すように1060°C焼結でも微細かつ均一な組織が得られ、異常粒成長は観察されなかった。組織中に100μm以上に粗大化した結晶粒子は観察されなかった。

5 次に、第22図を参照すると、No.48のように微細かつ均一な組織に対し、No.43のように100μm以上の粗大化した結晶粒子が発生すると、最初に角形比(H_k/H_{cJ})が低下する。但し、この段階では残留磁束密度(B_r)及び保磁力(H_{cJ})の低下は見られない。次に、No.39に示すように、異常粒成長が進展して100μm以上の粗大化した結晶粒子が多くなると、角形比(H_k/H_{cJ})が大幅に劣化するとともに、保磁力(H_{cJ})が低下する。
10 しかし、残留磁束密度(B_r)の低下は始まってない。

続いて、1050°Cで焼結した第19図中のNo.38及び54の永久磁石についてTEM(透過型電子顕微鏡)観察を行った。その結果、No.38の永久磁石からは上述した生成物が観察されなかったが、No.54の永久磁石については生成物が観察された。この生成物のサイズを測定した結果、長径280nm、短径13nm、軸比(長径/短径)18.8であった。軸比(長径/短径)が10を超えており、生成物が軸比の大きい板状又は針状の形態を有することがわかる。なお、観察用試料はイオンミリング法にて作製し、日本電子(株)製JEM-3010にて観察した。

20 次に、第19図中のNo.70の永久磁石についてEPMAによる解析を行なった。第23図にB、Al、Cu、Z_r、Co、Nd、Fe及びPrの各元素のマッピング像(30μm×30μm)を示している。第23図に示したマッピング像のエリア内における上記各元素についてライン分析を行なった。ライン分析は、2つの異なるラインについて行なった。一方のライン分析プロファイルを第24図に、また他方のライン分析プロファイルを第25図に示す。

第24図に示すように、Z_r、Co及びCuのピーク位置が一致している箇所(○)、Z_r及びCuのピークが一致している箇所(△、×)がある。また、第25図においても、Z_r、Co及びCuのピーク位置が一致している箇所(□)

が観察される。このように、Z_rがリッチな領域においては、Co及び/又はCuもリッチになっている。また、このZ_rがリッチな領域は、NdがリッチでかつFeがプアな領域と重なっていることから、Z_rは永久磁石中の粒界相に存在していることがわかる。

5 以上のように、No. 70の永久磁石は、Co、Cu及びNdの1種又は2種以上と、Z_rとがともにリッチな領域を含む粒界相を生成している。なお、Z_rとBが化合物を形成している形跡は見当たらなかった。

EPMAの解析に基づいて、Cu、Co及びNdのリッチな領域が、各々Z_rのリッチな領域と一致する頻度を求めた。その結果、Cuがリッチな領域は10 94%の確率でZ_rと共にリッチな領域とが一致することがわかった。同様に、Coは65.3%、Ndは59.2%であった。

第26図は、第2実施例におけるZ_r添加量、焼結温度及び角形比(H_k/H_{cJ})の関係を示すグラフである。

第26図より、Z_rを添加することにより、焼結温度幅が広がること及び15 0%以上の角形比(H_k/H_{cJ})を得るために0.03%以上のZ_rの添加が必要であることがわかる。さらに、95%以上の角形比(H_k/H_{cJ})を得るために0.08%以上のZ_rの添加が必要であることがわかる。

(第3実施例)

第11図の合金a1～合金a4及び合金b1を用いて第27図に示す最終組成となるように配合した以外は第2実施例と同様のプロセスによりR-T-B系希土類永久磁石を得た。この永久磁石の含有酸素量は1000 ppm以下であり、また焼結体組織を観察したところ、100 μm以上の粗大化した結晶粒子は確認されなかった。この永久磁石について、第1実施例と同様に残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cJ})及び角形比(H_k/H_{cJ})をB-Hトレーサにより測定した。また、B_r+0.1×H_{cJ}値を求めた。その結果を第27図に併記した。

第3実施例は、Dy量による磁気特性の変動を確認すること目的の一つとして行なった。第27図よりDy量が増加するにつれて保磁力(H_{cJ})が高く

なることがわかる。一方で、いずれの永久磁石も 15.4 以上の $B_r + 0.1 \times H_c J$ 値が得られている。これは、本発明による永久磁石が、所定の保磁力 ($H_c J$) を確保しつつ、高いレベルの残留磁束密度 (B_r) も得ることができるることを示している。

5 (第4実施例)

2つの異なる製法で得られた R-T-B 系希土類永久磁石を用いて生成物の観察を行った実験を第4実施例として示す。2つの異なる製法とは、低R合金に Z_r を添加するもの（種別A）と、高R合金に Z_r を添加するもの（種別B）である。なお、R-T-B 系希土類永久磁石の製造方法としては、所望する組成と一致する単一の合金を出発原料とする方法（以下、単一法という）と、異なる組成を有する複数の合金を出発原料とする方法（以下、混合法という）の2つが存在する。混合法は、典型的には、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする合金（低R合金）と、低R合金よりRを多く含む合金（高R合金）とを出発原料とする。第4実施例における永久磁石はいずれも混合法により作製されたものである。

15 第28図に示す組成の原料合金（低R合金及び高R合金）をストリップキャスト法により作製した。なお、種別Aは低R合金に Z_r を含み、種別BはBを含まない高R合金に Z_r を含むものである。

次いで、上述したのと同様の条件で水素粉碎工程及び混合・粉碎工程を行った。混合・粉碎工程では、微粉碎を行なう前にステアリン酸亜鉛を 0.05% 添加し、第28図に示す種別A及び種別Bの組み合わせで低R合金と高R合金とをナウターミキサーで 30 分間混合した。なお、低R合金と高R合金との混合比率は、種別A及び種別Bのいずれについても、90 : 10 である。

その後、ジェットミルにて平均粒径 5.0 μm に微粉碎を行なった。次いで、得られた微粉末を 14.0 kOe の配向磁場中で $1.2 t/cm^2$ の圧力で成形を行い、成形体を得た。上述したのと同様の条件で焼結（焼結温度は 1050°C）、時効工程を行い、永久磁石を得た。得られた永久磁石の化学組成を第28図の焼結体組成の欄に記載してある。なお、各磁石の酸素量、窒素量を第29図に示すが、酸素量は 1000 ppm 以下、窒素量は 500 ppm 以下と低い値と

なっている。

また、1050°Cで焼結したR-T-B系希土類永久磁石について、前述した生成物のサイズを測定した。長径、短径、及び軸比の各平均値を第29図に示す。なお、観察用試料は第2実施例と同様の手順で作製した。

5 第29図に示すように、種別A及び種別Bとともに軸比（長径／短径）が10を超えており、生成物が軸比の大きい板状又は針状の形態を有することがわかる。但し、種別A及び種別Bは短径はほぼ同程度であるが、種別Aによる生成物の方が長径が長いものが多いため、軸比が大きくなっている。具体的には、低R合金にZrを添加した種別Aは、長径（平均値）が300nmを超える、かつ20を超える高い軸比を有している。

ここで、種別Aによる生成物と種別Bによる生成物を比較した結果を以下に示す。

まず、生成物を構成する組成については、両者に特段な差は認められない。

さらに、生成物の存在状態をみると、種別Aでは第3図及び第4図に示したようにR₂T₁₄B相表面に沿う様に、或いは第5図に示したように2粒子界面に入り込む様に存在するものが多い。これに対し、種別Bでは第30図に示すようにR₂T₁₄B相表面に食い込むように存在するものも多く見られる。

以上のような差異が種別A及び種別Bの間で生ずる理由について、生成物の形成過程に照らして考察してみる。

20 第31図に種別Aに用いたZrを添加した低R合金のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング（面分析）結果を示す。また第32図に種別Bに用いたZrを添加した高R合金のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング（面分析）結果を示す。第31図に示すように、種別Aに用いたZrを添加した低R合金は、Nd量の異なる少なくとも2相から構成されている。ところが、この低R合金はZrが均一に分布し、特定の相に濃縮されていることはない。

しかし、種別Bに用いたZrを添加した高R合金では、第32図に示すように、Ndの濃度が高い部分にZrとBが共に高い濃度で存在する。

この様に種別AにおけるZ_rは原料合金中でかなり均一に分布し、焼結過程で粒界相（液相）中に濃縮し、核生成から結晶成長するために容易結晶成長方向に伸長するような生成物となる。これにより、種別AにおけるZ_rは非常に大きな軸比を持つと考えられる。一方、種別Bの場合、原料合金段階で、Z_rに富む相5を形成するため、焼結過程において液相内のZ_r濃度が上がりにくい。そして、既に存在するZ_rに富む相を核として成長するため自由な成長が図られない。このため、種別BにおけるZ_rは軸比は大きくなりにくいと推定される。

よって、本生成物がより有効に機能するためには、

(1) 原料の段階では、Z_rがR₂T₁₄B相、Rリッチ相等に固溶或いは相内に10微細析出すること、

(2) 焼結過程での液相生成により生成物が形成されること、

(3) 生成物の成長（高軸比化）が妨げられることなく、成長が進行すること、が重要であろう。

なお、種別Aによる永久磁石についてEPMAによる解析を行なった結果、15第24図に示したのと同様なライン分析プロファイルが得られた。つまり、第24図に示したように、Z_r、Co及びCuのピーク位置が一致している箇所（○）、Z_r及びCuのピークが一致している箇所（△、×）が観察された。

（第5実施例）

20 第11図の合金a₇～合金a₈及び合金b₄～合金b₅を用いて第33図に示す最終組成となるように配合した以外は第2実施例と同様のプロセスによりR-T-B系希土類永久磁石を得た。なお、第33図のNo. 80の永久磁石は合金a₇と合金b₄を90:10の重量比で配合し、また、No. 81の永久磁石は合金a₈と合金b₅を80:20の重量比で配合した。また、微粉碎25後の粉末の平均粒径は4.0 μmである。得られた永久磁石の含有酸素量は第33図に示すように1000 ppm以下であり、また焼結体組織を観察したところ、100 μm以上の粗大化した結晶粒子は確認されなかった。この永久磁石について、第1実施例と同様に残留磁束密度（B_r）、保磁力（H_{cJ}）及び

角形比 ($H_k / H_c J$) を B-H トレーサにより測定した。また、 $B_r + 0.1 \times H_c J$ 値を求めた。さらに CV 値を求めた。その結果を第 33 図に併記した。

第 33 図に示すように、構成元素の含有量を第 1 ~ 第 4 実施例に対して変動させた場合であっても、所定の保磁力 ($H_c J$) を確保しつつ、高いレベルの 5 残留磁束密度 (B_r) を得ることができる。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、 Z_r を添加することにより、焼結時の異常粒成長を抑制することができる。そのために、酸素量低減等のプロセスを採用したときにも角形比の低減を抑制することができる。特に、本発明では、分散性よく Z_r を焼結体中に存在させることができるために、異常粒成長を抑制するための Z_r 量を低減できる。したがって、残留磁束密度等の他の磁気特性の劣化を最小限に抑えることができる。さらに本発明によれば、40°C 以上の焼結温度幅を確保することができるため、加熱温度ムラが生じやすい大型の焼結炉を用いた場合でも、安定して高い磁気特性を有する R-T-B 系希土類永久磁石を容易に得ることができる。

さらにまた、本発明によれば、 Z_r を含む R-T-B 系希土類永久磁石中の 3 重点粒界相内或いは 2 粒子粒界相内に、 Z_r に富む軸比の大きな生成物を存在させることができる。この生成物の存在により、焼結過程における $R_2T_{14}B$ 相の 20 成長がより一層抑制され、焼結温度幅が改善される。したがって、本発明によれば、大型の磁石の熱処理や、大型熱処理炉などの R-T-B 系希土類永久磁石の安定した製造を容易にすることができます。

請 求 の 範 囲

1. $R_2T_{14}B_1$ 相（Rは希土類元素の1種又は2種以上（但し、希土類元素はYを含む概念である）、TはFe又はFe及びCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）からなる主相と、

前記主相よりRを多く含む粒界相とを備え、Cu、Co及びRからなるグループの少なくとも一つの元素とZrとがともにリッチな領域を含む焼結体からなることを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石。

10

2. 前記リッチな領域は前記粒界相中に存在することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

3. 前記リッチな領域において、EPMAによるライン分析のプロファイルが、Cu、Co及びRからなるグループの少なくとも一つの元素のピークとZrのピークとが一致することを特徴とする請求項1又は2に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

4. 前記焼結体中に含まれる酸素量が2000 ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

5. 前記焼結体は、R: 28~33 wt%、B: 0.5~1.5 wt%、Al: 0.03~0.3 wt%、Cu: 0.3 wt%以下（Oを含まず）、Zr: 0.05~0.2 wt%、Co: 4 wt%以下（Oを含まず）、残部実質的にFeからなる組成を有することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

6. 前記焼結体は、R: 25~35 wt%、B: 0.5~4.5 wt%、Al及

- 30 -

びC uの1種又は2種: 0. 0 2 ~ 0. 6 w t %、Z r : 0. 0 3 ~ 0. 2 5 w t %、
C o : 4 w t %以下 (Oを含まず)、残部実質的にF eからなる組成を有し、
かつ、

前記焼結体中におけるZ rの分散度合いを示す変動係数 (C V値) が 1 3 0
5 以下であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

7. 残留磁束密度 (B r) と保磁力 (H c J) が、 $B r + 0.1 \times H c J$ (無次元) が 1 5. 2 以上の条件を満足することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

要 約 書

R : 2.5 ~ 3.5 w t % (R は希土類元素の 1 種又は 2 種以上、希土類元素は Y を含む概念である)、B : 0.5 ~ 4.5 w t %、A 1 及び Cu の 1 種又は 2 種 : 5 0.02 ~ 0.6 w t %、Zr : 0.03 ~ 0.25 w t %、Co : 4 w t % 以下 (O を含まず)、残部実質的に Fe からなる組成を有する焼結体とする。この焼結体は、Zr の分散度合いを示す変動係数 (CV 値) が 130 以下である。また、この焼結体は、Cu、Co 及び R からなるグループの少なくとも一つの元素と Zr とがともにリッチな領域を含む粒界相を備えている。この焼結体によれば、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅 10 を改善することができる。